

特表 2000-502206

(P 2000-502206A)

(43) 公表日 平成12年2月22日 (2000. 2. 22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 6/22		H 0 1 M 6/22	C
10/10		10/10	G

審査請求 有 予備審査請求 有 (全23頁)

- (21) 出願番号 特願平9-522821  
 (86) (22) 出願日 平成8年11月29日 (1996. 11. 29)  
 (85) 翻訳文提出日 平成10年6月18日 (1998. 6. 18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US96/19048  
 (87) 国際公開番号 WO97/22466  
 (87) 国際公開日 平成9年6月26日 (1997. 6. 26)  
 (31) 優先権主張番号 08/575, 190  
 (32) 優先日 平成7年12月20日 (1995. 12. 20)  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

- (71) 出願人 パワーベーパーリミテッド  
 イスラエル国、キブツエイナット49910、  
 ビーオーボックス13  
 (72) 発明者 ズビ ニツツアン  
 イスラエル国、ベタックディクバ49600、  
 ブラング37  
 (74) 代理人 弁理士 大西 正悟

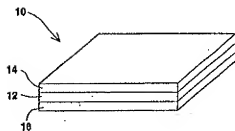
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 可換性薄膜開放電気化学電池

## (57) 【要約】

コンパクトなデザインの様々な小型および携帯電気駆動器具用の一次もしくは再充電可能な電源として使用可能な可換性開放液状電気化学電池 (10)。電池 (10) は湿電解質を含むが、可換性で薄く、開放された構成を維持しており、したがって、保存時にガスの蓄積がない。電池 (10) は不溶性陰極の第1層 (14)、不溶性陽極の第2層 (16)、および水性電解質の第3層 (12) からなり、第3層 (12) は第1 (14) および第2層 (16) の間に配され、開放電池 (10) を常に湿らせておくための潮解性物質、必要なイオン伝導率を得るための電気活性可溶性物質、および第1 (14) および第2層 (16) を第1層 (14) に接着するために要する粘度を得るための水溶性ポリマーを含む。本発明の電気化学電池 (10) は好ましくは好適な印刷技術を用いて製造される。

図1



## 【特許請求の範囲】

1. 不溶性陰極の第1層、不溶性陽極の第2層、および水性電解質の第3層からなる可撓性薄層開放液状電気化学電池であって、前記第3層は前記第1および第2層の間に配され、

(a) 開放電池を常に湿らせておくための潮解性物質、

(b) 必要なイオン伝導率を得るための電気活性可溶性物質、および

(c) 前記第1および第2層を前記第1層に接着するために要する粘度を得るための水溶性ポリマーを含むことを特徴とする電池。

2. 前記電解質層が多孔性物質によって係止されることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

3. 前記多孔性物質が濾紙、プラスチック膜、セルロース膜、および布からなる群より選ばれることを特徴とする請求の範囲第2項記載の電池。

4. 前記不溶性陽極の第1層が二酸化マンガン粉末を含み、前記不溶性陰極の第2層が亜鉛粉末を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

5. 前記不溶性陰極の第1層がさらに炭素粉末を含むことを特徴とする請求の範囲第4項記載の電池。

6. 前記不溶性陽極の第2層がさらに炭素粉末を含むことを特徴とする請求の範囲第4項記載の電池。

7. 前記電気活性可溶性物質が塩化亜鉛、臭化亜鉛、フッ化亜鉛、および水酸化カリウムからなる群より選ばれることを特徴とする請求の範囲第4項記載の電池。

8. 前記不溶性陰極の第1層が酸化銀粉末を含み、前記不溶性陽極の第2層が亜鉛粉末を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

9. 前記電気活性可溶性物質が水酸化カリウムであることを特徴とする請求の範囲第8項記載の電池。

10. 前記不溶性陰極の第1層がカドミウム粉末を含み、前記不溶性陽極の第2層が酸化ニッケル粉末を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

11. 前記電気活性可溶性物質が水酸化カリウムであることを特徴とする請求の

範囲第10項記載の電池。

12. 前記不溶性陰極の第1層が鉄粉末を含み、前記不溶性陽極の第2層は酸化ニッケル粉末を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

13. 前記電気活性可溶性物質が水酸化カリウムであることを特徴とする請求の範囲第12項記載の電池。

14. 前記不溶性陰極の第1層および不溶性陽極の第2層が酸化鉛粉末を含み、電池がこれらの極に印加された電圧によって充電されることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

15. 前記電気活性可溶性物質が硫酸であることを特徴とする請求の範囲第14項記載の電池。

16. 前記潮解性物質と電気活性可溶性物質とが同一の物質であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

17. 前記同一の物質が塩化亜鉛、臭化亜鉛、フッ化亜鉛、および水酸化カリウムからなる群より選ばれることを特徴とする請求の範囲第16項記載の電池。

18. 前記潮解性物質が塩化カルシウム、臭化カルシウム、二磷酸カリウム、および酢酸カリウムからなる群より選ばれることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

19. 前記水溶性ポリマーがポリビニルアルコール、ポリアクリルアミ

ド、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、寒天、アガロース、澱粉、ヒドロキシエチルセルロース、およびこれらの組み合わせおよびコポリマーからなる群より選ばれることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

20. 前記水溶性ポリマーと潮解性物質とが同一の物質であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

21. 前記同一の物質がデキストラン、硫酸デキストラン、およびこれらの組み合わせおよびコポリマーからなる群より選ばれることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

22. さらに端子を備え、各端子は前記第1および第2の極層の1つと電氣的に

接触していることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

23. 前記端子が金属からなることを特徴とする請求の範囲第22項記載の電池

。

24. 前記端子が黒鉛からなることを特徴とする請求の範囲第22項記載の電池

。

25. 前記金属が鉄、ニッケル、チタン、銅、ステンレス鋼、およびこれらの混合物からなる群より選ばれ、前記端子が印刷技術によって電池に取り付けられていることを特徴とする請求の範囲第23項記載の電池。

26. さらに前記第1および第2の極層の少なくとも一方の導電性を改善する少なくとも1つの導電層を備えていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

27. 前記導電層が黒鉛紙および炭素布からなる群より選ばれることを特徴とする請求の範囲第26項記載の電池。

28. さらに接着性裏層、保護薄層、および接着性裏層と保護薄層との組み合わせからなる群より選ばれた外層を備えることを特徴とする請

求の範囲第1項記載の電池。

29. 請求の範囲第1項記載の電池2つを頭尾配向で二極接続してなる電源。

30. 前記接続が、導電性両面接着テープおよび導電性接着層からなる群より選ばれた接着材によることを特徴とする請求の範囲第29項記載の電源。

31. 前記導電性両面接着テープおよび前記導電性接着層が印刷技術によって取り付けられることを特徴とする請求の範囲第30項記載の電源。

32. 不溶性陰極の第1層、不溶性陽極の第2層、および水性電解質の第3層からなる可撓性薄層開放液状電気化学電池であって、前記第3層は前記第1および第2層の間に配され、

(a) 前記第1および第2層を前記第3層に接着するために要する粘度を得、かつ開放電池を常に湿らせておくのに必要な吸湿性を得るための水溶性ポリマー、および

(b) 必要なイオン伝導率を得るための電気活性可溶性物質を含むことを特徴

とする電池。

33. 可撓性薄層開放液状電気化学電池の製造方法であって、(a) 潮解性物質と電気活性可溶性物質と水溶性ポリマーとを含有する水溶液で第1の面および第2の面を有する多孔性物質を浸潤させ、

(b) 前記第1の面に陰極層を取り付け、

(c) 前記第2の面に陽極層を取り付けることからなる方法。

34. 前記浸潤化が浸漬技術によることを特徴とする請求の範囲第33項記載の方法。

35. 前記浸潤化が印刷技術によることを特徴とする請求の範囲第33項記載の方法。

36. 前記陰極層および陽極層が潮解性物質と電気活性可溶性物質と水溶性ポリマーとが混合された活性不溶性粉末物質を含むことを特徴とする請求の範囲第33項記載の方法。

37. 前記陰極層および陽極層の取り付けが印刷技術によることを特徴とする請求の範囲第36項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 可撓性薄層開放電気化学電池

## 発明の分野および背景

本発明は、化学エネルギーを電気エネルギーに変換することによりバッテリー電源として使用される電気化学電池に関する。より詳細には、本発明は、可撓性薄層および開放構造を維持しながら、湿った（例えば液状の）電解質を用いて化学エネルギーの電気エネルギーへの変換を達成する通常のもしくは再充電可能なバッテリーとして使用されるべき一次もしくは再充電可能な電池に関する。

例えば、携帯電話機、音声録音再生装置、腕時計、動画および静止画撮影機、液晶ディスプレイ、電卓、ICカード、温度センサ、補聴器、感圧ブザー等のようなコンパクトなデザインの小型および携帯電気駆動器具の開発が進展し続けることにより、それらを作動させるためにコンパクトな薄層バッテリーの必要性が大きくなりつつある。したがって、バッテリーとして使用されるべき、信頼性のある薄層電気化学電池に対する必要性が存在する。

バッテリーは大きく2つに分類することができ、第1の分類のバッテリーは湿電界質を含むもの（すなわち液状バッテリー）であり、第2の分類のバッテリーは固体電解質を含む。固体バッテリーは干からびたり漏出したりしないという固有の長所を有しているが、液状バッテリーと比較すると大きな短所を有している。すなわち、固体中のイオン拡散速度は限られているため、固体バッテリーの作動ははるかに大きく温度に依存しており、多くは高温下でのみ良好に作動する。そして、上記の限られた拡散速度は、潜在的な化学エネルギーに対する発生した電気エネルギーの比が低い固

体バッテリーを特徴づけるものである。液状薄層バッテリーは一般にセパレータを介して組み合わせられた陽性および陰性の活性不溶性物質層を含み、このセパレータは液体電解質溶液に浸漬され、電界液層として機能する。このようなバッテリーの例は例えばワキ等(Waki et al)の米国特許第4,623,598号およびフミノブ等(Fuminobue et al)の日本国特許JP61-55866号に開示されており、液体の蒸発を防止するために外被フィルム内に封入

しなければならず、したがって、密閉電気化学電池である。密閉電池であるため、これらのバッテリーは保存時にガスの放出によって膨張する傾向があり、これは機械的な支持のない薄層バッテリーにおいては致命的な問題であり、蓄積されたガスによって印加された圧力は層分離を招き、このためにバッテリーは作動不能となる。この問題を解決するための手段には(1)バッテリー層を接着(すなわち糊付け)するために取り付けられるヒドロキシエチルセルロースのようなポリマー高粘度剤の使用により、固体支持材がないことによって課せられたこのようなバッテリーの固有な問題を解消すること、および(2)水銀の添加によってガス、特に水素の形成を防止することが含まれる。しかしながら、ポリマーはその効力が限られており、水銀は環境に有害である。

上述の制限を解決する方法がキス等(Kiss et al)の米国特許第3,901,732号に開示されており、ここでは、バッテリー内で形成される望ましくないガスの発散を可能にするとともにバッテリーからのいかなる電解質損失をも防止するガス浸透性かつ電解質不透過性の高分子材料がバッテリー電池を包囲するための外被フィルムとして使用される。

しかしながら、液状薄層バッテリーにおける望ましくないガス蓄積を防止するためのより直接的かつ効率的な方法は、これらのバッテリーをガスの放出が容易な開放電池とすると同時に液体の蒸発およびバッテリーの乾

燥を防止する手段を提供することであろう。

したがって、ガスの蓄積および液体蒸発の双方の制限がない可撓性薄層開放電気化学電池の必要性が広く認識されており、これが得られれば極めて有利である。

#### 発明の概要

本発明によれば、様々なコンパクトなデザインの小型および携帯電気駆動器具の一次もしくは再充電可能な電源として使用可能な可撓性薄層開放液状電気化学電池が提供される。さらに、このような電池の製造方法が提供される。本発明の可撓性薄層開放液状電気化学電池は湿電解質を含むが、可撓性で薄く、開放された構成を維持しており、したがって、保存時にガスの蓄積がない。

後述する本発明の好ましい実施態様によれば、電池は不溶性陰極の第1層、不溶性陽極の第2層、および水性電解質の第3層からなり、第3層は第1および第2層の間に配され、(a)開放電池を常に湿らせておくための潮解性物質、(b)必要なイオン伝導率を得るための電気活性可溶性物質、および(c)第1および第2層を第1層に接着するために要する粘度を得るための水溶性ポリマーを含む。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、電解質層は多孔性物質によって係止される。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、多孔性物質は濾紙、プラスチック膜、セルロース膜、および布からなる群より選ばれる。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、不溶性陽極の第1層は二酸化マンガン粉末を含み、不溶性陰極の第2層は亜鉛粉末を含む。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、不溶性陰極の第1層および/または不溶性陽極の第2層はさらに炭素粉末を含み、電気活性可溶性物質は塩化亜鉛、臭化亜鉛、フッ化亜鉛、および水酸化カリウムからなる群より選ばれる。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、不溶性陰極の第1層は酸化銀粉末を含み、不溶性陽極の第2層は亜鉛粉末を含み、電気活性可溶性物質は水酸化カリウムである。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、不溶性陰極の第1層はカドミウム粉末を含み、不溶性陽極の第2層は酸化ニッケル粉末を含み、電気活性可溶性物質は水酸化カリウムである。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、不溶性陰極の第1層は鉄粉末を含み、不溶性陽極の第2層は酸化ニッケル粉末を含み、電気活性可溶性物質は水酸化カリウムである。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、不溶性陰極の第1層および不溶性陽極の第2層は酸化鉛粉末を含み、電池はこれらの極に印加された電圧によって充電され、電気活性可溶性物質は硫酸である。



記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、潮解性物質と電気活性可溶性物質とは同一の物質であり、塩化亜鉛、臭化亜鉛、フッ化亜鉛、および水酸化カリウムからなる群より選ばれる。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、潮解性物質は塩化カルシウム、臭化カルシウム、二磷酸カリウム、および酢酸カリウムからなる群より選ばれる。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、水溶性ポリマーはポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、寒天、アガロース、澱

粉、ヒドロキシエチルセルロース、およびこれらの組み合わせおよびコポリマーからなる群より選ばれる。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、水溶性ポリマーと潮解性物質とは同一の物質であって、デキストラン、硫酸デキストラン、およびこれらの組み合わせおよびコポリマーからなる群より選ばれる。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、電池はさらに端子を備え、各端子は第1および第2の極層の1つと電気的に接触している。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、端子は黒鉛もしくは金属からなる。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、金属は鉄、ニッケル、チタン、銅、ステンレス鋼、およびこれらの混合物からなる群より選ばれ、端子は例えば、これらに制限されるものではないが、シルク印刷、オフセット印刷、ジェット印刷、ラミネーション、材料蒸発、もしくは粉末拡散のような好適な印刷技術によって電池に取り付けられる。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、電池はさらに、第1および第2の極層の少なくとも一方の導電性を改善する少なくとも1つの導電層を備えている。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、導電層は黒鉛紙および炭素布からなる群より選ばれる。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、電池はさらに、接着性裏層、保護薄層、および接着性裏層と保護薄層との組み合わせからなる群より選ばれた外層を備える。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、上記のよう

な特徴を有する少なくとも2つの電池を備え、これらの電池が頭尾配向で二極接続されている電源が提供される。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、接続は、導電性両面接着テープおよび導電性接着層からなる群より選ばれた接着材による。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、導電性両面接着テープおよび導電性接着層は印刷技術によって取り付けられる。記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、電池は不溶性陰極の第1層、不溶性陽極の第2層、および水性電解質の第3層からなり、第3層は第1および第2層の間に配され、(a)第1および第2層を第3層に接着するために要する粘度を得、かつ開放電池を常に湿らせておくのに必要な吸湿性を得るための水溶性ポリマー、および(b)必要なイオン伝導率を得るための電気活性可溶性物質を含む。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、可撓性薄層開放液状電気化学電池の製造方法は(a)潮解性物質と電気活性可溶性物質と水溶性ポリマーとを含有する水溶液で第1の面および第2の面を有する多孔性物質を浸潤させ、(b)第1の面に陰極層を取り付け、(c)第2の面に陽極層を取り付けることからなる。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、浸潤化は浸漬もしくは印刷技術による。

記載された好ましい実施態様のさらに別の特徴によれば、陰極層および陽極層は潮解性物質と電気活性可溶性物質と水溶性ポリマーとが混合された活性不溶性粉末物質を含み、陰極層および陽極層の取り付けは印刷技術による。

本発明は、湿った状態を維持するための潮解性物質および極層を水性電解質層に接着するのに必要な粘度を得るための水溶性ポリマーの使用

によって常に湿ったそのままの状態に保たれる一方、保存時にガスを蓄積しない可撓性薄層開放電気化学電池を提供することによって、従来公知の構成の短所を首尾よく解消するものである。この電池のさらなる利点には、外側に剛性成型物がなく、したがって、薄く、軽量で可撓性を有し、いかなる寸法、形状、色、および適用パターンでも製造可能であり、よって、様々な用途に好適であること、費用効率が良いこと、環境および人体に無害の物質からなること、および接着性裏層を介して自動接着することが含まれる。

#### 図面の簡単な説明

本発明を、例示の目的でのみ、以下の添付図面を参照して記載する。

図1は本発明の教示による可撓性薄層開放電気化学電池の基本構成の斜視図、

図2は可撓性薄層開放電気化学電池の別の可能な構成の斜視図、

図3aおよび3bはそれぞれ図1および図2の2つの電池の二極接続によって形成され、こうして形成された電源から得られる電気エネルギーを付加的に増加させる電源の2つの可能な構成の斜視図、

図4は室内条件下において時間の関数として電圧計で測定された本発明による可撓性薄層開放電気化学電池の電圧を示すグラフである。

#### 好ましい実施態様の記載

本発明は、様々なコンパクトなデザインの小型および携帯電気駆動器具の一次もしくは再充電可能な電源として使用可能な可撓性薄層開放液状電気化学電池に関する。本発明の可撓性薄層開放液状電気化学電池は湿電解質を含むが、可撓性で薄く、開放された構成を維持しており、したがって、保存時にガスの蓄積がない。

本発明による可撓性薄層開放液状電気化学電池の原理および作用は図面および付随する記載を参照することによってより良く理解することができる。

ここで図面を参照すると、図1は、一般的に10で示される本発明の可撓性薄層開放液状電気化学電池の基本構成を示すものである。電池10は以下の3層を含む。不溶性陰極の第1層14、不溶性陽極の第2層16、および水性電解質の第3層12。本明細書においては、放電された陰極上で酸化が起こり、陽極で還

元が起る。水性電解質層12は、開放電池10を常に湿らせておくための潮解性（すなわち吸湿性）物質、必要なイオン伝導率を得るための電気活性可溶性物質、および極層14および16を水性電解質層12に接着するために要する粘度を得るための水溶性ポリマーを含む。以下、層14、16および12の各々およびそれらの開放電池10の作用における働きをさらに詳述する。

水性電解質層12は典型的には例えば、これらに限定されるものではないが、濾紙、プラスチック膜、布等の多孔性不溶性物質を含み、多孔性物質は3つの成分すなわち、潮解性物質、電気活性可溶性物質、および水溶性ポリマーを含む水溶液によって浸潤される。

潮解性物質は吸湿性であるため、電池10を常に湿潤状態に維持する。開放電池10内の水分レベルは潮解性物質の選択、その濃度、および空気の湿度に応じて異なる。好適な潮解性物質には例えば、これらに限定されるものではないが、塩化カルシウム、臭化カルシウム、二磷酸カリウム、酢酸カリウム、およびこれらの組み合わせが含まれる。

電気活性可溶性物質は陰極層および陽極層を形成する物質に従って選択される。本発明に好適な頻繁に使用される電気活性可溶性物質としては例えば、様々な一次電池については塩化亜鉛、臭化亜鉛、およびフッ化亜鉛、再充電可能な電池については水酸化カリウムおよび硫酸が挙げ

られる。

水溶性ポリマーは極層14および16を水性電解質層12に接着（すなわち糊付け）するための接着材として使用される。多くの型のポリマーが好適であり、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、酸化ポリエチレン、寒天、アガロース、澱粉、ヒドロキシエチルセルロース、およびこれらの組み合わせおよびコポリマーが挙げられる。

陰極および陽極層14および16の各々は、好適な（それぞれ陰性もしくは陽性の）活性不溶性粉末物質と、潮解性物質、電気活性可溶性物質、および水溶性ポリマーを含む上述の溶液と同様な水溶液との混合物を含む。

当業者には明らかなように、電気活性可溶性物質は変えるべきではないが、後

者の溶液において潮解性物質および水溶性ポリマーは選択することができる。換言すれば、電気活性可溶性物質は3層12、14および16の全てにおいて同一に保つべきであるが、潮解性物質および水溶性ポリマーは特定の用途に応じて層毎に異なってもよい。

以下の実施例に例示されるように、陰極14および陽極16層を適合する電気活性可溶性物質とともに適切に選択することにより、電源（すなわちバッテリー）として使用可能な可撓性薄層電池10が提供され、この電池10は開放されており、したがって、保存時にガスを蓄積しないが、潮解性物質の吸湿性によって、電池10は開放されているにも拘わらず常に湿った状態に保たれる。陰極14および陽極16に使用される好適な物質の対には例えば、これらに限定されるものではないが、二酸化マンガ／亜鉛、酸化銀／亜鉛、カドミウム／酸化ニッケル、および鉄／酸化ニッケル（当業界において公知なように二酸化マンガおよび酸化銀は導電性炭素粉末と混合してもよい）が含まれる。

当業者には明らかなように、単一の物質が潮解性物質および電気活性可溶性物質の双方として機能することもある。しかしながら、このような物質は好適な電気活性および吸湿特性を獲得するべきである。この型の好適な物質には例えば、これらに限定されるものではないが、塩化亜鉛および臭化亜鉛が含まれる。

さらに当業者には明らかなように、単一の物質が潮解性物質および水溶性ポリマーとして機能することもある。しかしながら、このような物質は好適な吸湿および接着特性を獲得するべきである。この型の好適な物質には例えば、これらに限定されるものではないが、デキストラン、硫酸デキストラン、およびこれらの組み合わせおよびコポリマーが含まれる。

図1に示され、上述された3つの層12、14および16は薄く製造することができ、可撓性であり、したがって、電池10は可撓性であって、0.5～1.5 mm以下と薄い。現在好ましくは、また以下に詳述するように、電池10は好適な印刷技術によって製造されるであろう。好適な印刷技術には例えば、これらに限定されるものではないが、シルク印刷、オフセット印刷、ジェット印刷、ラミネーション、材料蒸発、および粉末拡散が含まれる。

図2は一般的に20で参照される電池の別の可能な構成を示すものである。電池10と同様に、電池20は基本電池を形成する層12、14および16（斜線部）を含む。電池20はさらに1枚もしくは2枚の導電層22および24を含み、陰極14および／もしくは陽極16層の導電性を改善している。好適な導電層は黒鉛紙、炭素布等である。また、電池20は陰極26および陽極28端子を含み、これらの端子26および28はそれぞれ対応する極層14および16、もしくは対応する導電層22および24、もしくは双方と電氣的に接触している。端子26お

よび28は例えば、これらに限定されるものではないが、黒鉛もしくは鉄、ニッケル、チタン、銅、ステンレス鋼、およびこれらの混合物のような金属のような好適な物質のいずれかで製造され、好ましくは上述のような好適な印刷技術によって電池20に取り付けられる。端子26および28は電池20を電気駆動器具のような負荷に電氣的に接続するために使用される。端子26および28は電池20のいかなる場所に配されてもよく、いかなる好適な形状および寸法を獲得してもよく、特定の用途に応じて端子26および28は電池20の表面から突出してもよい。さらに電池20は、電池20を様々な表面に付着させることのできる少なくとも1つの外側に位置する接着性裏層29および／もしくは他の全ての層を物理的に保護する少なくとも1つの外側に位置する保護薄層30を含んでもよい。

図3a～bはさらに別の構成を示す。2つ以上の電池すなわち図3aに示す電池10もしくは図3bに示す電池20は二極接続して、このようにして形成される電源40および50それぞれの電気エネルギーを付加的に増加させることができる。この目的で、導電性両面接着テープもしくは例えば適切な印刷技術によって取り付けられた導電性接着層42により、2つ以上の電池を図3a～bに層22、14、12、16および24の配置で示すように頭尾配向で互いに接着し、隣接する電池間での電子の通行を可能にする。明らかなように、電源40および／もしくは50は図2の表面29と同様の外側に位置する接着性裏層（複数でもよい）および／もしくは図2の層30と同様の外側に位置する保護薄層（複数でも

よい)をさらに含んでもよい。さらに明らかなように、電源40および50は図2の端子26および28とそれぞれ同様な陰極および陽極端子を含んでもよい。

さらに本発明は、上述の電池と同様の可撓性薄層開放液状電気化学電

池を製造するための方法であって、(a)潮解性物質と電気活性可溶性物質と水溶性ポリマーとを含有する水溶液で多孔性物質を浸潤させ、この浸潤化は浸漬もしくは印刷技術のいずれかによって達成することができ、(b)多孔性物質の第1の面に陰極層を取り付け、(c)多孔性物質の第2の面に陽極層を取り付けることからなる方法を含む。陰極および陽極層は好ましくは(a)と同型の潮解性物質と電気活性可溶性物質と水溶性ポリマーとが混合された活性不溶性粉末物質を含み、好ましくは例えば上述のものから選ばれた好適な印刷技術を用いて取り付けられる。

この方法はさらに、例えば、これらに限定されるものではないが、外側に位置する接着性裏層(複数でもよい)および/もしくは保護薄層(複数でもよい)および陰極および陽極端子のような付加的な層および部品を電池に付加することを含んでもよい。また、この方法はさらに、例えば、導電性両面接着テープもしくは例えば好適な印刷技術によって取り付けられた導電性接着層によって2つ以上の電池を二極接合して、増大した(例えば2倍、3倍等の)電力を有する電源を形成することを含んでもよい。本発明によれば、このような二極接合は2つ以上の予め製造された電池を頭尾配向で接合すること、あるいは好ましくは上述の好適な印刷技術を用いて好適な層を交互に取り付けることによりこのように配置された2つ以上の電池を直接製造することによって行うことができる。

本発明の可撓性薄層開放電気化学電池は従来技術の薄層電池に比して大きな利点を有している。これは開放電池であるために保存時にガスを蓄積せず、また、湿った状態を維持するための潮解性物質および極層を水性電解質層に接着するのに必要な粘度を得るための水溶性ポリマーの使用によって常に湿ったそのままの状態に保たれる。

本発明の可撓性薄層開放電気化学電池は以下のような他の利点を有している。

第1に、外側に剛性成型物がなく、したがって、薄く、軽量で可撓性を有し、いかなる寸法、形状、色、および適用パターンでも製造可能であり、よって、様々な用途に好適である。第2に、その製造のために好適な印刷技術を用いることにより、そのコストが低減され、したがって、使用後に廃棄してもよい。これは、大きなシートを製造して印刷後にいずれかの所望の寸法に切斷することができ、また、この技術が本質的に費用効率の良いものであるためである。第3に、これは好ましくは環境および人体に無害の物質からなる（好ましくは水銀もしくは重金属を含まない）。そして、最後に、これは接着性裏層を介して自動接着するように製造することができる。

次いで、上記記載とともに本発明を例示する以下の実施例を参照する。

#### 実施例1

1. 2 mlの水に120 mgのポリビニルアルコール（水溶性ポリマー）および1680 mgの塩化亜鉛（潮解性物質および電気活性可溶性物質）を含有してなる溶液を用意した。この溶液は糊状の粘性のある外観を呈した。印刷もしくは浸漬技術によって4.5 cm×7 cmの濾紙片をこの溶液で浸潤した。300 mgの亜鉛粉末と上記溶液との混合物を用意し、陰極層となる紙片の1つの面上に印刷した。他面上には、250 mgの二酸化マンガンの導電性炭素粉末からなる混合物を上記溶液とともに印刷し、陽極層とした。両面で電気接触を行って負荷に接続した際に電流を測定した。室内条件下で、1.7÷1.2 Vの電圧において平方cmあたり12  $\mu$ Aの電流が容易に5日間継続して維持された。

#### 実施例2

実施例1に記載されたように開放電池を作成し、電圧計に接続した。図4に示すように、室内条件下の電池によって生成される電圧の測定によって、1.7÷1.2 Vの顕著な電圧が9日間継続して保持されることが明らかになった。

#### 実施例3

飽和水酸化カリウム溶液を用意し、水溶性ポリマーと混合することによって糊



の粘度とする。多孔性物質（例えば濾紙）をこの溶液で完全に浸潤し、その溶液と酸化ニッケル粉末との混合物を多孔性物質の1つの面上に張り付けて陽極層を形成し、カドミウム粉末との同様な混合物を多孔性物質の他面上に張り付けて陰極層を形成する。電圧計をこれら2面に接続すると1.2Vの電圧が測定され、これら2層を負荷に接触させると高い電流が測定される。電池は戸外で干からびることがなく、必要ならば再充電することができる。

#### 実施例4

実施例3と同様の水酸化カリウム溶液を用意し、これで多孔性物質を浸潤させる。この溶液と亜鉛粉末との混合物を多孔性物質の1つの面上に張り付けて陰極層を形成し、必要に応じていくらかの炭素粉末を含有する酸化銀粉末との同様の混合物を多孔性物質の他面に張り付けて陽極層を形成する。電圧計をこれら2面に接続すると1.2Vの電圧が測定され、これら2層を負荷に接触させるとかなりの電流が測定される。電池は戸外で干からびることがなく、必要ならば再充電することができる。

#### 実施例5

実施例3と同様の水酸化カリウム溶液を用意し、これで多孔性物質を浸潤させる。この溶液と亜鉛粉末との混合物を多孔性物質の1つの面上に張り付けて陰極層を形成し、必要に応じていくらかの炭素粉末を含有する二酸化マンガン粉末との同様の混合物を多孔性物質の他面に張り付けて陽極層を形成する。電圧計をこれら2面に接続すると1.5Vの電圧が測定され、これら2層を負荷に接触させるとかなりの電流が測定される。電池は戸外で干からびることがない。このように形成された電池を再充電することは困難かも知れない。

#### 実施例6

実施例3と同様の水酸化カリウム溶液を用意し、これで多孔性物質を浸潤させる。この溶液と酸化ニッケル粉末との混合物を多孔性物質の1つの面上に張り付けて陽極層を形成し、鉄粉末との同様の混合物を多孔性物質の他面に張り付けて陰極層を形成する。電圧計をこれら2面に接続すると0.9Vの電圧が測定され、これら2層を負荷に接触させると電流が測定され得る。電池は戸外で干からび

ることがなく、必要ならばいくらかの再充電が可能である。

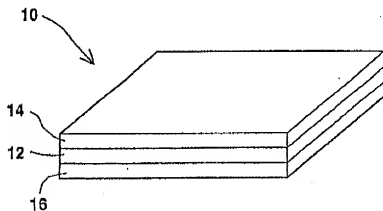
#### 実施例 7

30%硫酸溶液を用意し、水溶性ポリマーと混合することによって糊の粘度とする。多孔性物質（例えば濾紙）をこの溶液で完全に浸潤し、その溶液と酸化鉛との混合物を多孔性物質の両面上に張り付ける。両面を電源に接続し、2Vを超える電圧を印加することによって電池を充電する。電池を戸外で干からびさせることなく、充電・放電サイクルを繰り返すことができる。

限られた数の実施態様に関して本発明を記載したが、本発明には様々な変形、変更、および他の応用が可能であることが理解されよう。

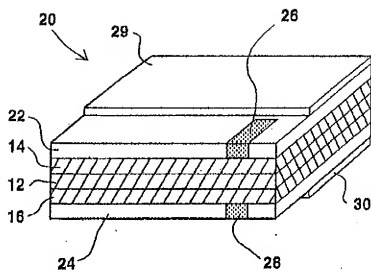
【図1】

図1



【図2】

図2



【図 3】

図 3 a

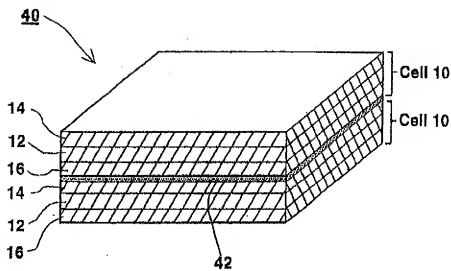
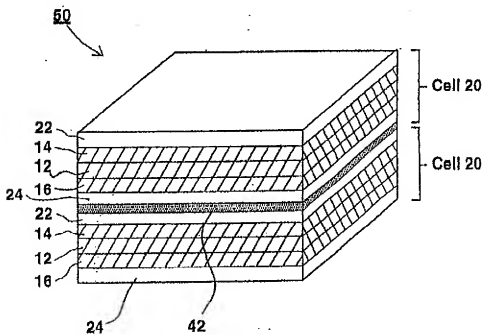
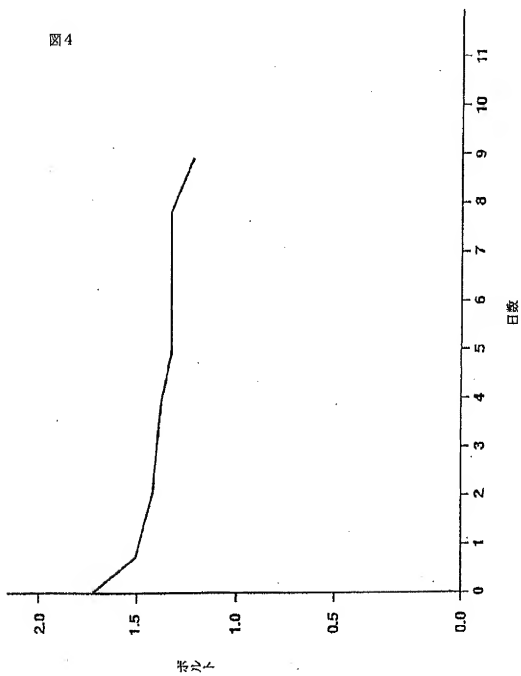


図 3 b



【図4】

図4



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US94/19048

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : B32B 3/00, 7/00, 15/00; H01M 6/00, 6/46, 8/00, 10/00

US Cl. : 428/209; 429/127, 152

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 428/209, 210, 688, 701, 901; 429/127, 152, 162, 224, 229

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3,801,732 A (KALNOKI KIS et al.) 26 August 1975, see entire document.	1-37
Y	US 4,185,121 A (PETERSON) 26 March 1980, see entire document.	1-37
Y	US 4,119,770 A (LAND) 10 October 1978, see entire document.	1-37

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
  - \*X\* document published on or after the international filing date
  - \*L\* document which may have priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
  - \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
  - \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
  - \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to uncover the principle or theory underlying the invention
  - \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
  - \*Z\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
  - \*A\* document number of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 JANUARY 1997

Date of mailing of the international search report

04 FEB 1997

Name and mailing address of the ISA/US  
Commissioner of Patents and Trademarks  
Box PCT  
Washington, D.C. 20531

Facsimile No. (713) 205-3220

Authorized officer  
ELIZABETH EVANS

Telephone No. (202) 506-2351

Form PCT/ISA(210) (second sheet) (July 1992)\*

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN